

PAT-NO: JP402199076A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02199076 A

TITLE: PRODUCTION OF POROUS CERAMIC MATERIAL

PUBN-DATE: August 7, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUTAKI, KENJI

MURAYAMA, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANEBO LTD	N/A

APPL-NO: JP01018346

APPL-DATE: January 28, 1989

INT-CL (IPC): C04B038/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a porous ceramic material having high strength and excellent impact resistance and toughness by mixing a ceramic material with specific amounts of a non-oxide whisker, an organic binder and a pore-forming material and calcining the mixture in an oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: An oxide **ceramic** material such as  $\text{Al}_{2\text{O}_3}$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{SiO}_2$  is mixed with 1-10wt.% of a non-oxide whisker (based on the above **ceramic** material), an organic binder and a **pore**-forming material. The non-oxide whisker is preferably SiC whisker, the organic binder is e.g. starch or methylcellulose and the **pore**-forming material is e.g. crushed

**rice hull** or wood flour. The above mixture is thoroughly stirred, added with water and kneaded. The obtained slurry is poured into a prescribed forming mold and dried to obtain a **green ceramic**. The **green ceramic** is degreased preferably at 250-500°C to remove the organic binder and the **pore-forming** material and then calcined by heating in an oxidizing atmosphere e.g. at 1400-1700°C to obtain the objective porous **ceramic** material.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-199076

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 04 B 38/00

識別記号

庁内整理番号

B 6359-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)8月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス多孔体の製造方法

⑯ 特 願 平1-18346

⑰ 出 願 平1(1989)1月28日

⑱ 発明者 二木 賢治 群馬県太田市高林2499番地

⑲ 発明者 村山 修 茨城県猿島郡総和町小堤2020番地の50

⑳ 出願人 鍛 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミックス多孔体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

アルミナ、ジルコニア、シリカ、ムライト、およびコーディエライトよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなるセラミックス材料と、該セラミックス材料に対して1~10重量%の非酸化物ウィスカーや、有機質バインダー及び気孔形成材とからなる混合物を、酸化性雰囲気で焼成することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、ウィスカーや強化した酸化物系セラミックス多孔体の製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

アルミナ、ジルコニア、シリカ等の焼結体は、高強度かつ高硬度であり、更に寸法安定性が良好で、耐熱性、耐薬品性に優れた素材として汎用さ

れている。また、これらの素材を用いた多孔体は、その優れた特性より炉内材、触媒担体、センサー等にその利用が試みられつつある。しかしながら、アルミナ、ジルコニア等の酸化物系焼結体は、耐衝撃性や韌性が悪いという欠点があり、割れたり欠けたりし易く、その用途は限られたものであった。

従来、酸化物系焼結体に韌性を賦与する方法として、非酸化物ウィスカーや強化が試みられているが、焼成は窒素中、アルゴン中あるいは真空中等の非酸化性雰囲気で行われており、ウィスカーや強化物に変化し補強効果が発現しにくい酸化性雰囲気では行われていなかった。また、その焼結法として母相マトリックスとウィスカーや強化物との密着性を確保するため、一般にはホットプレス法あるいはH.I.P(熱間等方加圧)法が採用されており、これらの方法は、マトリックスを高密度化させるものであって、多孔体の製造には適しておらず、耐衝撃性や韌性に優れたセラミックス多孔体は、今だ満足すべきものが得られていないのが

現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは既往研究した結果、酸化物系セラミックス原料に非酸化物ウィスカーを所定範囲で配合する、酸化性雰囲気で焼成することによって耐衝撃性に優れたセラミックス多孔体を製造できることを見出し本発明を完成したものであり、本発明の目的は、高強度且つ耐衝撃性、韌性に優れたセラミックス多孔体の製造方法を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、ムライト、およびコーディエライトよりも群から選ばれた少なくとも1種からなるセラミックス原料と、該セラミックス材料に対して1～10重量%の非酸化物ウィスカーと、有機質バインダー及び気孔形成材とからなる混合物を、酸化性雰囲気で焼成することを特徴とするセラミックス多孔体の製造方法によって達成される。

本発明に用いるセラミックス原料は酸化物系のものであり、具体的にはアルミナ、ジルコニア、

有機質微粉末が用いられるが、好ましくは平均粒径1000μm以下に粉碎された粗粒の微粉末が用いられる。

上記のセラミックス材料の微粉末、非酸化物ウィスカー、有機質バインダー及び気孔形成材を用いて、セラミックス多孔体を製造するには、まず特定組成のセラミックス材料に、該セラミックス材料に対し1～10重量%の非酸化物ウィスカーを上記有機質バインダー及び気孔形成材とともに混合し、充分搅拌したのち水を加え、更に混練しスラリーとする。これを所望の型枠に注型し、乾燥してグリーン体とする。

上記の方法において非酸化物ウィスカーの量がセラミックス材料に対し1重量%より少ない場合は、ウィスカーによる補強材としての効果が発現せず、10重量%より多い場合には高強度のセラミックス多孔体を得るのが困難となり、いずれも好ましくない。また、非酸化物ウィスカーの量が増える程、後述の焼成工程での収縮率が小さくなる傾向にある。

シリカ、ムライト、およびコーディエライトで、これらを単独で用いても2種以上を併用してもよく、好ましくはアルミナおよびジルコニアで、より好ましくはアルミナとジルコニアとの混合物である。

本発明に用いる非酸化物ウィスカーとは、 $\text{SiO}_2$  ウィスカー ~~または~~  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ウィスカーであり、両者を併用してもよく、好ましくは  $\text{SiO}_2$  ウィスカーが用いられる。また、その形状は特に限定されるものではなく、例えば平均直径0.3～3μm、平均長さ5～50μmのものが用いられる。

本発明に用いる有機質バインダーとしては、通常使用されているものから適宜選定して使用すればよく、特に限定されるものではないが、例えば澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロースおよびアクリル樹脂等が挙げられ、好ましくは澱粉が用いられる。

本発明において気孔形成材としては、例えば粗粒の粉砂品、木粉、澱粉および樹脂の微粉末等の

次に得られたグリーン体を、好ましくは250～500°C、より好ましくは300～400°Cで脱脂し、有機質バインダー及び気孔形成材を焼尽除去する。脱脂工程はゆるやかな昇温によって行なうのが好ましく、急激な昇温を行なうとウィスカーの形態が失なわれる傾向にあり、補強材としての効果が発現にくくなるものとなる。引き続き、酸化性雰囲気下で、例えば1400～1700°Cに加熱し焼成する。焼成温度及び時間はセラミックス材料の組成に応じて焼結を行なうのに最適になるよう適宜選定する。

以上の方針に従って製造されたセラミックス多孔体は、通常平均気孔径5～100μm、気孔率60～75%の連通気孔を有する構造物であり、高強度且つ韌性、耐衝撃性に優れたものである。

(効果)

本発明の方法によれば、セラミックス多孔体の非酸化物ウィスカーによる強化が酸化性雰囲気での焼成によって行なうことができ、混入したウィスカーにより焼成収縮率が小さくなるため、気孔率

の高い多孔体および大型の多孔体を製造することができます。

本発明の方法によって得られたセラミックス多孔体は、連通気孔を有するものであり、高強度且つ耐衝撃性、初性に優れたものであり、沪過材、触媒担体等に好適に用いられる。

### (实施例)

セラミックス材料として平均粒径 0.6  $\mu\text{m}$  のアルミニウム粉末と平均粒径 1.0  $\mu\text{m}$  のジルコニア粉末を用意し、これに  $\text{SiC}$  ウィスカーやおよび粗粒と馬鈴薯粉を第 1 表に示す如き配合量で混合し、充分に搅拌したのち水を加え、更に充分混練してスラリーを得た。用いた  $\text{SiC}$  ウィスカーやは直径 0.8 ~ 8  $\mu\text{m}$ 、長さ 3 ~ 100  $\mu\text{m}$  のもので、粗粒は平均粒径約 500  $\mu\text{m}$  の平板状をしたものである。

上記スラリーを外径120mm, 内径80mm, 高さ150mmの円筒形型枠に注型し、70°Cで6時間放置して澱粉を糊化させ粘土状物質とした。次に、得られた粘土状物質を型枠から取り出し、

60℃に設定した乾燥機中に入れて8日間放置し、乾燥を行いグリーン体を得た。このグリーン体を電気炉に入れ、300℃までゆっくりと昇温し脱脂を行ったのち、更に昇温して1580℃で8時間焼成をし、セラミックス多孔体を作成した。

上述の方法で得られた実施例に対し、比較例として BIO ウィスカーを用いないで製造したもの、および BIO ウィスカーをセラミックス材料に対して 20 重量% 配合して製造したものを作成した。

上記実施例および比較例のセラミックス多孔体はいずれも遮断気孔を有し、その物性は第1表に示す通りであった。尚、耐衝撃性の評価は下記の方法で行なった。

### 〈耐衝擊性評估法〉

得られたセラミックス多孔体を外径 9.5 mm、内径 7.5 mm、高さ 1.8 mm のリング状に成形加工し、これを厚さ 1 mm のシリコンゴムパッキンで上下から挿んでステンレス製の容器内に固定し収納する。次に、この容器を厚さ 1 インチの鉄板上に 0.8 cm の高さから落として、容器内の試料

の割れ方により下記の様に評価した。

○：割れなかつた

△: 1 ~ 2ヶ所で割れた

×：3ヶ所以上で割れた

( 以 下 余 白 )

比 較 例	実 施 例				比 較 例
	1	1	2	4	
ア ル テ ナ (9)	1000	1000	1000	1000	1000
ジ ル コ ニ ア (9)	200	200	200	200	200
シ オ ヴ イ ス カ ー (9)	0	11	26	126	240
端 領 故 (9)	600	600	600	600	600
周 約 磁 粉 (9)	350	350	350	350	350
冰 (m6)	620	640	650	700	600
シ オ - W 通 入 率 (5)	0	1	3	10	20
気 孔 率 (5)	55	60	65	65	65
焼 成 硬 度 率 (5)	26	21	14	12	11
耐 耐 硬 度 性	X	△	○	○	X